



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hachiro HIRANO, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/821,899

EXAMINER:

FILED: April 12, 2004

FOR: METHOD FOR REMOVING HALOGEN SERIES GAS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☒ Full benefit of the filing date of International Application Serial Number PCT/JP02/10614, filed October 11, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-315405	October 12, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

10/821,399

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

AB-522-PCT
US-2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年10月12日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-315405

[ST.10/C]:

[JP2001-315405]

出 願 人
Applicant(s):

旭硝子株式会社

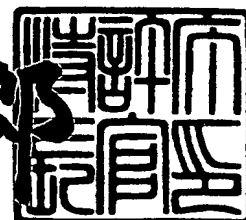
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2002年10月29日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3085028

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010509

【提出日】 平成13年10月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01D 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区牧山5丁目1番1号 旭硝子株式会社内

 【氏名】 森 要一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

 【氏名】 平野 八朗

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区牧山5丁目1番1号 旭硝子株式会社内

 【氏名】 有馬 寿一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン系ガスの除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

造粒物の全質量に対して、60～99.9質量%の固体塩基と0.1～40質量%の炭素質材料を含有する造粒物を、水の存在下に、 Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去するハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 2】

前記炭素質材料が、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4cm³/gの活性炭である請求項1に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 3】

前記固体塩基が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸水素塩、炭酸塩、酸化物及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 4】

前記固体塩基が、炭酸水素ナトリウムである請求項3に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 5】

前記造粒物が、無機酸化物よりなる多孔質体を0.1～10質量%含有する請求項1～4のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 6】

前記多孔質体が、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4cm³/gのシリカゲル又はゼオライトである請求項5に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 7】

前記造粒物が、粘土を0.1～10質量%含有する請求項1～6に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ドライエッチング排ガス等の Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するハロゲン系ガス（以下、本ハロゲン系ガスという）を除去する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、本ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガスやCVD（化学気相蒸着）チャンバーの排ガス等の処理方法として、燃焼式排ガス処理装置による方法、活性炭等を吸着剤として充填した乾式による処理方法又は水酸化ナトリウム水溶液等を使用した湿式による処理方法等が採用されている。なかでも、設備の小型化及び操作の簡便化のため、活性炭の吸着剤を使用した乾式による処理方法等が採用される場合が多い。しかし、被処理ガス吸着熱による発火、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の処理等が問題であった。また充填物の入れ替え作業頻度低減のために、充填物の更なる吸着容量増加が要望されていた。特に使用頻度の高い塩素ガスの除害時にこれら問題が顕著であった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題に鑑み、本ハロゲン系ガスの処理能力が高く、吸着剤の発火を抑制し、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、造粒物の全質量に対して、60～99.9質量%の固体塩基と0.1～40質量%の炭素質材料を含有する造粒物（以下、本造粒物という）を、水の存在下に、 Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去するハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明では、本ハロゲン系ガスを除去する。例えば、ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガス等処理して、該排ガス中の本ハロゲン系ガスを除去する。その他にも、例えば、 BCl_3 、 CCl_4 、 SiCl_4 、 HCl 、 COCl_2 、 F_2 、 SiF_4 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 、 HF 、 COF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 SO_2F_2 、 NF_3 、 WF_6 、 ClF_3 、 HBr 、 BBr_3 及び HI 等のハロゲン単体又はハロゲン化合物を含んでもよい。

【0006】

本発明では、本ハロゲン系ガスの温度が $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ であると、効率的に除去処理できるので好ましい。本ハロゲン系ガスの温度が 0°C より低いと、反応速度が低下するので好ましくない。また、本ハロゲン系ガスの温度が 100°C 以下であれば、充填塔等の設備を高価な耐熱材料又は構造とする必要がなく、操作及び設備等を簡略化できる。

【0007】

本発明では、固体塩基として、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸水素塩、炭酸塩、酸化物及び水酸化物からなる群より選ばれる1種が使用できる。炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムが挙げられ、炭酸塩としては炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は塩基性炭酸マグネシウム(ヒドロキシ炭酸マグネシウム)が挙げられ、酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウムが、水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム又は水酸化マグネシウムが挙げられる。その他の固体塩基としては、ケイ酸ナトリウム、ソーダ石灰、トリポリリン酸ナトリウム又はクエン酸ナトリウムが挙げられる。ここで、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウムについては、天然又は合成に関わらず、さらに、炭酸ナトリウムについては軽質、重質に関わらず使用できる。

【0008】

炭酸水素塩のうち炭酸水素ナトリウムは、吸湿性が無く、造粒物の製造及び保存が容易で、大量かつ安価に入手できる等工業的な製造原料として適しており特

に好ましい。一方、ナトリウム塩の使用が好ましくない場合は炭酸水素カリウムの使用が好ましい。

【0009】

本造粒物中の炭素質材料の含有量は0.1～40質量%が好ましい。本造粒物中の炭素質材料の含有量が0.1質量%未満であると、炭素質材料を含有する後述の効果が得られないため好ましくなく、また、含有量が40質量%超であると、本造粒物の硬度が低下し、崩壊しやすくなるため好ましくない。本造粒物中の炭素質材料の含有量は0.1～20質量%が特に好ましい。

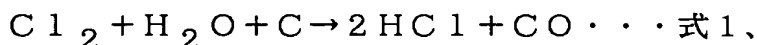
【0010】

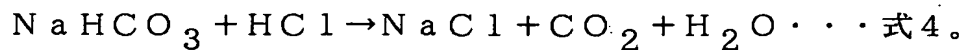
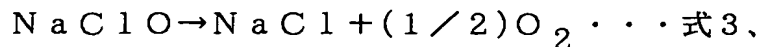
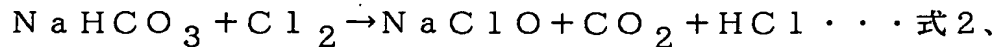
本発明では、本造粒物中に炭素質材料を含有することにより、水分の存在下で、固体塩基とハロゲンとの反応性が向上し、同量の固体塩基を使用した場合においてもより多量のハロゲン系ガスに使用できる。この機構は、以下のとおり説明できる。

【0011】

本発明において、本造粒物中の炭素質材料は、水及び、 Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素と反応することにより固体塩基とハロゲン元素との反応を促進するものと考えられる。以下、推定される反応機構をハロゲンに Cl_2 、固体塩基に炭酸水素ナトリウムを使用した場合を例にとり説明する。本造粒物中の炭素質材料は、水分の存在下で、 Cl_2 と反応し、塩化水素を発生する(式1)。一方、炭酸水素ナトリウムと Cl_2 が反応するときには、まず、式2により次亜塩素酸ナトリウムと塩化水素が生成し、次亜塩素酸ナトリウムが式3により分解し、塩化水素は式4により塩化ナトリウムになると考えられる。このとき、次亜塩素酸ナトリウムの分解が全体の反応の律速となることが知られている。式1で発生する塩化水素は式3の次亜塩素酸ナトリウムの分解を促進するものと考えられる。ハロゲンが Br_2 又は I_2 の場合も同様に次亜ハロゲン酸塩が生成し、その分解をハロゲン化水素が促進しているものと考えられる。

【0012】





【0013】

なお、本発明で、式1の反応が進行するため水分は必要であり、この水分は、被処理ガス中に混入した空気中の水分や本造粒物に付着した僅かな量で充分である。

【0014】

本発明において、炭素質材料としては、活性炭、木炭、骨炭、グラファイト、カーボンブラック、コークス、石炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、ガラス状カーボン等が挙げられる。

【0015】

炭素質材料は、活性炭であることが特に好ましい。本発明においては、原料、賦活方法、添着、担持の有無等の違い等で使用できる活性炭が限定されるわけではなく、どのような活性炭であっても本発明に使用できる。また、アルカリや金属酸化物等を添着したものやパラジウム等の触媒を担持した活性炭の他、水分を含浸させた活性炭であっても何ら問題なく本発明に使用できる。

【0016】

炭素質材料が活性炭であることにより、本造粒物の細孔構造を最適に調整でき、本造粒物の反応性を向上させることができる。本造粒物に使用する活性炭は、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.1～4cm³/gであることが好ましい。活性炭の平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より小さいと、本ハロゲン系ガスが本造粒物の深部にまで浸透しにくいことから好ましくなく、また、平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より大きいと、本造粒物の機械的強度が低下し、成型時に細孔が潰れやすくなるため好ましくない。活性炭は、平均細孔半径0.2～50nm、かつ、細孔容積0.1～3cm³/gが特に好ましい。

【0017】

なお、本明細書において、平均細孔半径は、ガス吸着細孔分布測定装置を使用

して窒素吸着法により細孔容積を測定し、全細孔容積を100%として累積曲線を求めたとき、その累積細孔容積が50%となる点の細孔半径(nm)のことをいう。

【0018】

本造粒物は、無機酸化物よりなる多孔質体（以下、単に多孔質体という）を0.1～10質量%含有することができる。

【0019】

本造粒物に多孔質体を配合することにより、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスを本造粒物の内部まで誘導して本造粒物内部全体で、固体塩基と反応させることができる。多孔質体の含有量が0.1質量%に満たない場合は、その添加効果が充分発現しないおそれがあるため好ましくなく、含有量が10質量%を超える場合は、本造粒物の硬度が低下するおそれがあるため好ましくない。

【0020】

多孔質体は、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4cm³/gであることが好ましい。多孔質体は、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスを本造粒物の深部にまで到達させ、また本造粒物が反応するための比表面積を増加させる。これにより、本造粒物中の固体塩基と、本ハロゲン系ガス及び上記反応式で生成したハロゲン化水素ガスとの反応速度及び反応効率が向上する。多孔質体の平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より小さいと、ガスの拡散が不十分となり反応速度及び反応効率が低下することから好ましくなく、また、平均細孔半径及び細孔容積が上記の値より大きいと、本造粒物の硬度が低下し粉化しやすくなるため好ましくない。多孔質体は、平均細孔半径0.2～50nm、かつ、細孔容積0.1～3cm³/gであることが特に好ましい。

【0021】

また、本造粒物に粘土を配合することにより、粘土が層状構造であることから本造粒物中に間隙を有し、多孔質体と同様にガスを本造粒物の内部まで誘導しやすくするため好ましい。

【0022】

粘土の含有量が0.1質量%未満であると、効果の向上が見られなことから好ましくなく、含有量が10質量%超であると、本造粒物の硬度が低下するため好ましくない。多孔質体と粘土を併用する場合はその合計量が10質量%以下であることが好ましい。

【0023】

本造粒物中の固体塩基と多孔質体又は粘土との比率は、対象とするハロゲン系ガスの組成、濃度、圧力、温度、所要処理時間等により最適化される。本ハロゲン系ガスの濃度、圧力及び温度が低い場合、本造粒物と本ハロゲン系ガスとの接触時間が短い場合は多孔質体の含量を増加することが好ましい。

【0024】

多孔質体としては、天然又は合成のゼオライト、シリカゲル、アルミナ、多孔質ガラス、ケイソウ土、多孔質セラミックス等が挙げられ、また、粘土としては、活性白土、酸性白土、パーライト、クリソタイルやベントナイト等の層状ケイ酸塩、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト、アンチゴライトの酸処理生成物、合成層状化合物等が挙げられる。多孔質体としては、シリカゲル、天然又は合成のゼオライトが、また、粘土としては、活性白土、ベントナイトが工業的に安価に入手しやすいことから特に好ましい。

【0025】

本発明において、固体塩基及び炭素質材料は、一次粒子の平均粒子径が1～500 μm であることが好ましい。多孔質体及び粘土を用いる場合は、同様に、これらの一次粒子の平均粒子径が1～500 μm であることが好ましい。一次粒子の平均粒子径が1 μm 未満であると、流動性がよくなく、ハンドリング等の取扱いが難しくなるので好ましくなく、また、一次粒子の平均粒子径が500 μm 超であると、固体塩基と炭素質材料、多孔質体及び粘土の造粒物内での均一な混合が困難となり、さらに、工業的な造粒物の製造が困難であり、コスト的に高くなるので好ましくない。なお、一次粒子とは固体塩基の単結晶、炭素質材料の粉末、多孔質体の粉末、粘土の粉末をいう。

【0026】

本明細書において、粉末、造粒物のように、平均粒子径 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものについて、平均粒子径とは、篩分け法においては各篩と最下部の受け皿の上に残量した質量を測定して、その全質量を 100% として累積曲線を作成し、その累積質量が 50% となる点の粒子径をいう。一方、平均粒子径 $70\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものについて、平均粒子径とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定し、全体積を 100% として累積曲線を求めたときには、その累積体積が 50% となる点の粒子径を平均粒子径をいう。

【0027】

本造粒物の平均粒子径は $0.5\sim 20\text{ mm}$ であることが好ましい。これにより、新たな設備を導入することなく、従来から使用されている活性炭やゼオライト等用の充填式の設備をそのまま使用することができる。本造粒物の平均粒子径が 0.5 mm 未満であると、被処理ガスである本ハロゲン系ガスが本造粒物の充填層を通過するための圧力損失が高くなるために減圧ポンプ等の吸引設備の増強が必要となったり所要電力が増加するため好ましくなく、また、平均粒子径が 20 mm 超であると、本ハロゲン系ガスと本造粒物の外表面との接触部分の面積が低下し本造粒物の本ハロゲン系ガスの除去性能が低下するため好ましくない。本造粒物の平均粒子径は $0.5\sim 10\text{ mm}$ が特に好ましい。

【0028】

本発明では、本造粒物中の固体塩基の含有量は $60\sim 99.9\%$ 質量%である。含有量が 60% 質量%未満であると、本ハロゲン系ガスの処理容量が低下するため好ましくない。

【0029】

本造粒物にはバインダーを混合することができる。バインダーには、ケイ酸ナトリウム、CMC（カルボキシメチルセルロース）又はPVA（ポリビニルアルコール）等の公知のものから本ハロゲン系ガスの組成により適宜選択できる。

【0030】

バインダーの混合量は本造粒物の全質量に対して $0.01\sim 10\%$ 質量%が好ましい。バインダーの混合量が 0.01% 質量%未満であると、硬度向上の効果がみられないため好ましくなく、混合量が 10% 質量%超であると、固体塩基の量が低

下するため好ましくない。

【 0 0 3 1 】

本造粒物では固体塩基と炭素質材料の合計量が 8 0 質量%以上であることが好ましい。本造粒物中において、固体塩基と炭素質材料の合計量が 8 0 質量%未満であると、ハロゲン系ガス除去剤としてのガス処理容量が低下し除去剤充填層の入れ替え頻度が高くなるので好ましくない。固体塩基と炭素質材料の合計量は 8 5 質量%以上であることが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

本造粒物は、乾式法又は湿式法のいずれの方法でも得ることができる。また、造粒方法としては、圧縮成形法、転動式造粒法、攪拌式造粒法、押し出し式成型法、スプレードライ法、流動層法等の方法が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

打錠成型法又はロールプレス法等による乾式の圧縮成形法は、乾燥工程が不要である等工程が簡略なため工業的な生産に有利であり、バインダーなしで本造粒物を得ることができ、固体塩基と炭素質材料の合計量を増加できること及び本ハロゲン系ガスによりバインダーが劣化することによる本造粒物粒子の強度低下の懸念が無いこと、バインダーがなくても硬度の高い本造粒物を得られることから好ましい。この場合の本造粒物の粒度分布と平均粒子径の調節方法として、乾式圧縮成形機で成形後、粗砕し、篩い分ける工程が採用できる。

【 0 0 3 4 】

また、本造粒物を得る他の方法として、固体塩基と炭素質材料、また必要に応じて多孔質体と水溶性バインダーの CMC 等と水を混練した後に、ペレタイザー等の湿式の押し出し式成型機で成形し、その後、乾燥して篩い分けて粒度分布と平均粒子径を調整する方法も挙げられる。また、ペレタイザーで成型した後にマルメライザー等の転動式造粒機で球状にすることにより、本造粒物の磨耗部分の発生を抑制し、かつ、充填層に充填したときの密度を上げることもできる。

【 0 0 3 5 】

本造粒物の強度評価方法として硬度を用いる。硬度とは、一個の粒子を上方より垂直に力をかけて圧縮して破壊するときの力である。この硬度は同じ材料であ

っても粒子径によって左右されるために粒子を篩い分け等によって揃えてから測定する必要がある。

【0036】

本造粒物が平均粒子径で0.5～20mmである場合は、その各粒子を篩によって0.5mmより順次0.5mmずつ大きくして区切るのが分かりやすいのでよい。すなわち0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mm、2.0mm以上である。ここで20mmまでの粒子を充填層となすには5N以上であればよいので後述するごとく2.0mm以上に関しては5Nと規定すればよい。例えば、平均粒子径1.5mm以上2.0mm未満の粒子については、目開き1.5mmの篩と目開き2.0mmの篩を使用して篩分け、1.5mm篩上かつ2.0mm篩下の粒子を20個採取し、各粒子の硬度を測定してその平均値を粒子強度の評価基準として採用すればよい。

【0037】

本造粒物の硬度は、平均粒子径0.5mm以上1.0mm未満の部分は粒子径0.5mm以上1.0mm未満の造粒物の平均硬度が0.1N以上であり、平均粒子径1.0mm以上1.5mm未満の部分は粒子径1.0mm以上1.5mm未満の造粒物の平均硬度が0.5N以上であり、平均粒子径1.5mm以上2.0mm未満の部分は粒子径1.5mm以上2.0mm未満の造粒物の平均硬度が1N以上であり、平均粒子径2.0mm以上20mmの部分は粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が5N以上であることが好ましい。

【0038】

本造粒物を、充填層として使用する場合には、本造粒物の粒子の強度が低いと、充填時や反応時に粉化して、配管に堆積したり、目皿を詰めたり、減圧ポンプに吸引されたり、被処理ガスが充填層を通過するときの圧力損失を上昇させたりする等、除害操作に支障を与えるため造粒物の強度は高くすることが好ましい。

【0039】

本造粒物中の固体塩基が炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムの場合、それら自身が水溶性であり、また、本ハロゲン系ガスとの反応物も水溶性の塩となる。これにより、本ハロゲン系ガスを除害した後、炭素質材料、多孔質体以外の

ほとんどは、水に溶けるため固形廃棄物を大幅に減少できるので好ましい。また、造粒物を水に溶解したときに濾過することで炭素質材料及び多孔質体を回収でき、必要に応じて再利用が可能となり資源のリサイクルに役立てることができる。

【0040】

本造粒物中の固体塩基は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応して揮発性のない塩を生成するため、充填物の交換のときには、活性炭のみでの吸着による除害操作の場合のようにハロゲン単体又はハロゲン化合物が脱離して、ハロゲン臭気を発生することがない。このため充填物の入れ替え作業時の作業環境が大幅に改善するので、作業者の労働安全上好ましいばかりでなく、作業場に設置する除害設備を小型化できる。また、固体塩基が炭酸水素塩の場合、炭酸水素ナトリウムが消火剤に使用されているように炭酸水素塩には消火性があり、さらに一般的に炭酸水素塩の中和反応は吸熱反応のため、活性炭による吸着操作に比較して発火の危険性が無いという非常に大きな利点を有している。

【0041】

また、本造粒物はドライエッチング、CVD等の排ガス及び各種プロセスのハロゲン系ガスの除去だけに限定されるものではなく、防毒マスクの吸収管等にも使用できる。

【0042】

【実施例】

本例において、硬度は、藤原製作所製の木屋式デジタル硬度計KHT-20型を使用して測定した。また、硬度は、粒子の大きさにより異なるため篩分けして粒子径を揃えたものについて測定した。

【0043】

平均粒子径については、平均粒子径70 μ m未満のものについては、日機装社製のマイクロトラックFRA9220を使用し、平均粒子径70 μ m以上のものは篩い分けて測定した。また、平均細孔半径、細孔容積は、アムコ社製の自動表面積測定装置（商品名：ソープトマチック1990）を使用して測定した。

【0044】

〔例1〕

一次粒子の平均粒子径が $95\mu\text{m}$ の食品添加物用炭酸水素ナトリウムの粉末（旭硝子社製）を 10kg 使用し、これに平均粒子径 $43\mu\text{m}$ 、平均細孔半径 1.25nm 、細孔容積 $0.63\text{cm}^3/\text{g}$ の活性炭（武田薬品工業社製、商品名：活性炭白鷺C） 300g を均一に混合し、ロールプレス式圧縮成形機（ターボ工業社製、商品名：ローラーコンパクターWP型、ロール外径： 230mm 、ロール長： 80mm ）を使用して線圧 $36.8\text{kN}/\text{cm}$ で圧縮成形し、フレーク状の炭酸水素ナトリウム及び活性炭の混合物の成形体を得た。得られたフレーク状の成形体をロール式架砕造粒機（日本グラニューター社製、商品名：架砕ロールグラニューターGRN-2521型）により粗粉碎整粒した。架砕機は二段に設置し、一段目の回転歯のピッチは 14mm で二段目は 4mm とした。次に、整粒された粒子を、内径 200mm の金網ステンレス製の標準篩で目開き 1.0mm と 2.8mm を二段にセットして手で篩い分け、平均粒子径 2.3mm の造粒物 1kg を得た。

【0045】

次に、内径 200mm の金網ステンレス製の標準篩で目開き 5.60mm 、 4.75mm 、 4.00mm 、 2.80mm 、 2.00mm 、 1.00mm のものを重ね合わせ、最下部に底皿を設置した上に、造粒物 100g を注いだ。次いでロータップシェーカー式篩振とう機（株式会社飯田製作所製、商品名：IIDA SIEVE SHAKER、振とう数 290 回転/分、打数 165 回/分）により 10 分間振とうさせた後、各標準篩と底皿の上の本造粒物の残渣の質量を測定し、各目開きに対する通過質量の累計をグラフ化して、通過質量の累計が 50% となる粒子径を平均粒子径とした。

【0046】

造粒物の粒子強度は、前述の硬度測定法により測定した。すなわち得られた平均粒子径 2.3mm の造粒物を 0.5mm 、 1.0mm 、 1.5mm 、 2.0mm 、 2.5mm の目開きの篩で篩分け、各粒度の硬度を 20 個測定し平均値を求めたところ、 $0.5\sim 1.0\text{mm}$ の間の粒子の平均硬度が 0.6N 、 $1.0\sim 1.5\text{mm}$ が 4N 、 $1.5\sim 2.0\text{mm}$ が 9N 、 2.0mm 以上が 18N であった。

【 0 0 4 7 】

次に、底面が通気性ガラス板で内径 5 1 m m、長さ 6 0 0 m m のガラス製反応管に充填物として前記造粒物を 5 0 0 g 充填した。ここに標準状態 (0 ° C、0. 1 0 M P a) で、流量が毎分 2 5 0 c m³、組成が C l₂ 2 0 体積 %、N₂ 8 0 体積 % のガスを、温度 2 5 ° C にて、常圧下で底部から注入した。

【 0 0 4 8 】

処理後のガスの濃度を観測するために、電気化学計器社製の隔膜電極式塩素ガス検出器を使用した。検出範囲は 0 ~ 3 体積 p p m で検出下限界は 0. 0 1 体積 p p m でガス濃度の変化を連続的に数値で確認できる。ガス処理開始直後の C l₂ は 0. 0 1 体積 p p m 以下であった。

【 0 0 4 9 】

処理開始から 5 0 6 分経過後に処理後のガス中の C l₂ 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はほとんどなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。

【 0 0 5 0 】

また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、充填層のガラス壁外部の温度測定したところ最高温度は 3 7 ° C、最低温度は 2 2 ° C であり後述の比較例と比べ大幅に低かった。温度はガス下流側が最も高く、ガス上流側が最も低かった。また、その最高温度、最低温度の個所は反応が進むに従い共にガス下流側に移動していった。この傾向は以下の例に共通であった。

【 0 0 5 1 】

さらに処理後のガスの一酸化炭素濃度をガス検知管 (ガステック社製、商品名 : 一酸化炭素用ガス検知管 N o . 1 L、吸引量 1 0 0 m l 当りの検知範囲は 2. 5 ~ 2 0. 0 0 体積 p p m) を使用して、1 0 0 m l のガスを吸引したときの一酸化炭素濃度は 2 0 0 体積 p p m であった。この結果は前述した式 1 の反応が起きていることを裏付けている。また以下の例 7 まで含めて装置の外気温は、2 5 ~ 2 6 ° C であった。

【 0 0 5 2 】

〔例 2〕

例 1 において、造粒物を製造する際に、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 、平均細孔半径 0.2 nm 、細孔容積 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ の A 型ゼオライト（日本ビルダー社製） 500 g を添加した以外は、例 1 と同様にして試験を行った。例 1 と同様に造粒物の粒子強度を測定したところ $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ の間の粒子の平均硬度が 1 N 、 $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ が 9 N 、 $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ が 14 N 、 2.0 mm 以上が 24 N であった。例 1 と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は 0.01 体積 ppm 以下であった。

【 0 0 5 3 】

処理開始から 546 分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭、ゼオライト以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度は 34°C 、最低温度は 22°C であった。

【 0 0 5 4 】

〔例 3〕

例 2 において、A 型ゼオライトの代わりに平均粒子径 $17 \mu\text{m}$ の Na 型ペントナイト（クニミネ工業社製、商品名：クニゲル V 1）を使用した以外は、例 2 と同様にして試験を行った。例 1 と同様に造粒物の粒子強度を測定したところ $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ の間の粒子の平均硬度が 0.4 N 、 $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ が 4 N 、 $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ が 13 N 、 2.0 mm 以上が 18 N であった。例 1 と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は 0.01 体積 ppm 以下であった。

【 0 0 5 5 】

処理開始から 597 分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭、ペントナイト以外は溶

解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度は 3 5℃、最低温度は 2 2℃であった。

【 0 0 5 6 】

〔例 4（比較例）〕

例 1 において、造粒物を炭酸水素ナトリウムのみに変えた以外は、例 1 と同様にして試験を行った。例 1 と同様にして、流出ガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は 0. 0 1 体積 p p m 以下であった。

【 0 0 5 7 】

処理開始から 5 分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず、塩素臭気に関しては例 1 よりは強かったが後述の例 5 よりは大幅に弱かった。また、この充填物を水に溶解したところほとんどが溶解した。混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度 2 5℃、最低温度 2 0℃であった。

【 0 0 5 8 】

〔例 5（比較例）〕

例 1 の造粒物の代わりに、添着活性炭（武田薬品工業社製、商品名：粒状白鷺 X R C）を使用した以外は、例 1 と同様に試験を行った。処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、 Cl_2 濃度は 0. 0 1 体積 p p m 以下であった。

【 0 0 5 9 】

処理開始から 3 8 0 分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物の粉化はなかったが著しい塩素臭気が認められた。また、この充填物を水に溶解したところ溶解しなかった。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度 7 3℃と著しい発熱が認められた。最低温度 2 5℃であった。

【 0 0 6 0 】

〔例 6〕

例 1 のガスの代わりに、標準状態（0℃、0. 1 0 M P a）で、流量は毎分 2

50 cm³とし、組成はBCl₃が5.0体積%、CCl₄が0.6体積%、Cl₂が10.0体積%、SiCl₄が0.6体積%、HClが4.8体積%、COCl₂が0.6体積%、F₂が2.7体積%、COF₂が0.6体積%、HFが4.8体積%、SiF₄が0.6体積%、NF₃が0.8体積%、HBrが4.8体積%、WF₆が0.6体積%、ClF₃が0.6体積%、N₂が62.9体積%の組成のガスを温度25℃、常圧下で底部から注入した以外は、例1と同様に試験を行った。

【0061】

処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0.01体積ppm以下、その他窒素以外のBCl₃、CCl₄、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、COF₂、HF、SiF₄、NF₃、HBr、WF₆、ClF₃等はガスクロマトグラフ質量分析装置（パーキンエルマージャパン社製、ガスクロマトグラフ部分：オートシステムXL、質量分析部分：ターボマス）で確認したところいずれの成分も検出されなかった。

【0062】

処理開始から271分経過後にガス中のCl₂濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化は認められず塩素臭の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところ活性炭以外は溶解し、これを濾過分離することにより固形廃棄物を削減できた。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度44℃、最低温度22℃であった。

【0063】

〔例7（比較例）〕

例6の造粒物の代わりに、添着活性炭（武田薬品工業社製、商品名：粒状白鷺XRC）を使用した以外は、例6と同様に試験を行った。処理後のガスを分析したところ、塩素ガス検出器は作動せず、Cl₂濃度は0.01体積ppm以下、その他窒素以外のBCl₃、CCl₄、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、COF₂、HF、SiF₄、NF₃、HBr、WF₆、ClF₃等はガスクロマトグラフ質量分析装置で例6と同様に確認したところいずれの成分も検出され

なかった。

【 0 0 6 4 】

処理開始から 1 7 5 分経過後に処理後のガス中の Cl_2 濃度が上昇して塩素ガス検出器が作動した。充填物を取り出したところ、造粒物の粉化はなかったが著しい塩素臭気が認められた。また、この充填物を水に溶解したところ溶解しなかった。また、混合ガス処理中に充填層の温度を測定したところ、最高温度 76°C 、最低温度 25°C であった。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

本発明により、ハロゲン単体又はハロゲン化合物の除去剤として、使用時に粉化せず、除去能力がより高く、臭気の発生や発熱の少ない造粒物が得られる。また、本発明の造粒物は、従来の活性炭を使用する充填塔等にそのまま適用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸着剤の発火を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【解決手段】 造粒物の全質量に対して、60～99.9質量%の固体塩基と0.1～40質量%の炭素質材料を含有する造粒物を、水の存在下に、 Cl_2 、 Br_2 及び I_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する。なお、固体塩基としては、炭酸水素ナトリウムが好ましく、炭素質材料としては、平均細孔半径0.1～50nm、かつ、細孔容積0.05～4 cm^3/g の活性炭が好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社